

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148651

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.CI.

G02F 1/1339

(21)Application number : 04-302064

(71)Applicant : SEKISUI FINECHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1992

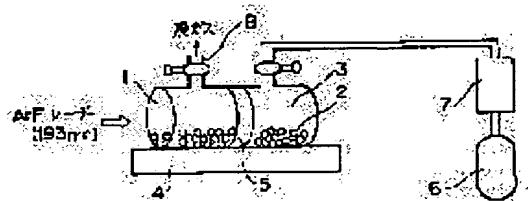
(72)Inventor : YAMADA TOICHI

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the liquid crystal display element which is good in the oriented state of liquid crystal molecules, has excellent display quality and has reformed surfaces by uniformly dispersing polymer beads subjected to surface reforming on substrates.

**CONSTITUTION:** Gas contg. oxygen is irradiated with the light emitted from a argon fluoride laser or the UV rays emitted from a mercury lamp to excite oxygen, by which active oxygen is formed. The polymer beads 2 formed with polar groups on the surfaces by the active oxygen or the polymer beads 2 formed by irradiating at least one kind of monomers selected from a group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and the ester thereof with the light emitted from the argon fluoride laser to form radicals and coating the surfaces with the polymer generated by the reaction of the formed radicals are used as spacers.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.07.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## **CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** In the liquid crystal display component which arranges two electrode substrates so that it may counter mutually through a spacer, and comes to enclose liquid crystal with this substrate gap Said spacer the ultraviolet rays emitted from the light emitted from a fluoridation argon laser, or a mercury lamp The liquid crystal display component characterized by being the polymer bead with which the polar group oxidized and obtained in the active oxygen generated by irradiating the gas containing oxygen was formed in the front face, and surface treatment was carried out.

**[Claim 2]** The liquid crystal display component characterized by being the polymer bead with which surface treatment of the vapor-phase-polymerization object obtained from a kind of monomer chosen from the group which said spacer becomes from an acrylic acid, methacrylic acids, and those ester in the liquid crystal display component which arranges two electrode substrates so that it may counter mutually through a spacer, and comes to enclose liquid crystal with this substrate gap at least was covered and carried out to the front face.

---

**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## **DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the liquid crystal display component using the polymer bead with which reforming of the front face was carried out as a spacer.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The polymer bead is used for various fields from before. For example, using a plastics bead as a spacer for liquid crystal display components is proposed by JP,62-129819,A.

**[0003]** However, these polymer beads have a fault as shown below.

**[0004]** \*\* The front face of a polymer bead has a hydrophobic, strong inclination generally. Therefore, water wettability is bad and it is difficult to make a polymer bead suspend underwater in homogeneity.

**[0005]** \*\* The front face of a polymer bead tends to have the electrification nature of minus strongly.

Therefore, the inclination which a polymer bead adheres to other ingredients, or a polymer bead comrade condenses is remarkable.

[0006] Therefore, when using a polymer bead as a spacer for for example, liquid crystal display components, homogeneity cannot be made to distribute a polymer bead on the electrode substrate of a liquid crystal display component. Thus, since the substrate gap of the liquid crystal display component with which the spacer is not distributed by homogeneity is uneven, display quality deteriorates remarkably.

[0007] Since the polymer bead has the above-mentioned problem, to reform the front face is desired. For example, the method of processing the front face of a plastic part is proposed by JP,62-242857,A by the wet process by drug solutions, such as a peroxide, low-temperature plasma treatment, and corona discharge treatment.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in processing the front face of mold goods by wet oxidation processing, low-temperature plasma treatment, or corona discharge treatment, there is a problem that a treatment effect falls with time. Since it is necessary to perform low-temperature plasma treatment under a high vacuum, there is much constraint in respect of an equipment design, and it is not suitable for the surface treatment of a bead.

[0009] The place which this invention solves the above-mentioned conventional problem, and is made into the purpose is to offer the liquid crystal display component which was excellent in the display quality using the polymer bead with which surface treatment, such as a water wettability improvement and mutual condensation prevention, was made as a spacer.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The liquid crystal display component of this invention the ultraviolet rays emitted from the light or the mercury mercury lamp emitted from a fluoridation argon laser The polymer bead with which the polar group oxidized and obtained in the active oxygen generated by irradiating the gas containing oxygen was formed in the front face, and surface treatment was carried out is used as a spacer. Liquid crystal is enclosed by the gap of two arranged electrode substrates, and it is formed in it so that it may counter mutually through this spacer, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0011] Moreover, the polymer bead with which surface treatment of an acrylic acid, a methacrylic acid, and the vapor-phase-polymerization object obtained from a kind of monomer chosen from the group which consists of those ester at least was covered and carried out to the front face is used for the liquid crystal display component of this invention as a spacer. Liquid crystal is enclosed by the gap of two arranged electrode substrates, and it is formed in it so that it may counter mutually through this spacer, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0012] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0013] [Case where the polymer bead by which surface treatment was carried out using the fluoridation argon laser is used as a spacer] The above-mentioned fluoridation argon laser is a kind of an excimer laser. An excimer means the dimer in the excitation state which two atoms combined at minute spacing, and excitation energy becomes very large when one [ at least ] atom is a rare-gas atom. Such an excimer has the description which was excellent as a laser medium. That is, it is that the conversion efficiency to the light energy of excitation energy is very large, that the ultraviolet laser of high intensity is obtained with short wavelength, etc. The wavelength of the excimer laser light by the fluoridation argon is 193nm, when irradiating this laser light at the gas containing oxygen gas, as shown in a degree type, oxygen is excited, and active oxygen generates it.

[0014]

In + O-2+O-3+O-O2->O and +O++O-+O2-4 this invention, these generated active oxygen performs reforming of a polymer bead front face. These active oxygen forms a polar group in a polymer bead front face by the reaction of a degree type.

[0015]

[Formula 1]

[0016] Formation of such a polar group can be checked according to the increment in the ratio (O/C) of the oxygen atomic pair carbon atom for example, in a photoelectron X-ray spectrum (ESCA), the absorption by carbonyl association in an infrared absorption spectrum, or increase of F-potential.

[0017] Below, the factor which affects formation of such a polar group is described.

[0018] \*\* The gas (henceforth a controlled atmosphere) which irradiates the light emitted from the fluoridation argon laser will not be limited if it is gas containing oxygen. For example, the mixed gas of helium and oxygen and the mixed gas of nitrogen and oxygen are suitable. The concentration of the polar group formed in a polymer bead front face becomes high as the oxygen density in a controlled atmosphere becomes high. More than 20 capacity % is suitable for the oxygen density in a controlled atmosphere. Although the pressure of a controlled atmosphere can be set as arbitration, 0.5 – 2.0 kg/cm<sup>2</sup> is desirable, and especially 1 kg/cm<sup>2</sup> order is desirable.

[0019] \*\* The quality of the material in which the container (henceforth a reaction container) for processing the front face of a polymer bead penetrates laser light, for example, the thing made from quartz glass, is used suitably.

[0020] \*\* The range of per [ 0.1g–10g ] volume of 100ml is suitable for the ratio of the volume of a reaction container, and the amount of polymer beads held in this reaction container.

[0021] \*\* The flow of the controlled atmosphere in a reaction container may be carried out by the fluid type which pours in continuously new gas into a reaction container, and exhausts the waste gas in a container, or it may be made to pile up in a reaction container with a batch method.

[0022] \*\* In order to process the front face of a polymer bead to homogeneity, in a reaction container, it is desirable to equip a bead with the equipment for giving a certain motion. As an example of such equipment, there is vibrator, for example. The thing of a method which rotates a part or the whole of the thing of a method which vibrates a bead, and a reaction container, the thing of the method which stirs an internal polymer bead by motor vibration from the outside, etc. are raised by giving direct vibration into a reaction container using this vibrator.

[0023] \*\* With the processing time, the O/C ratio by ESCA measurement increases and becomes fixed soon. Therefore, although the processing time by the fluoridation argon laser is influenced by the magnitude and the configuration of a reaction container, it is usually less than 60 minutes.

[0024] \*\* The following relation between the optical reinforcement H of a fluoridation argon laser and the oscillation frequency nu is.

[0025]  $H=E-\nu$ , however E are the light energies of an oscillation peak. Therefore, if the oscillation frequency nu is enlarged, the optical reinforcement H of a fluoridation argon laser will become large, and generation of active oxygen will increase. Usually, as for the oscillation frequency nu, it is desirable to set up within the limits of 50–300Hz.

[0026] \*\* The mirror for reflecting laser light in a reaction container may be installed. Since the optical path length within the reaction container of laser light can be increased by this mirror, the reaction effectiveness by laser light can be increased.

[0027] \*\* As a polymer bead used, the thing of the following ingredients is used, for example.

[0028] Polyethylene, polypropylene, the poly methyl pentene, a polyvinyl chloride, Polytetrafluoroethylene, polystyrene, polymethylmethacrylate, Polyethylene terephthalate, polybutylene

terephthalate, a polyamide, A line or crosslinked polymers, such as polyimide, polysulfone, polyphenylene oxide, and polyacetal; An epoxy resin, Phenol resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, a divinylbenzene polymer, Resin which has the network structure of a divinylbenzene-styrene copolymer, a divinylbenzene-acrylic ester copolymer, a JIAKURIRU phthalate polymer, a triallyl isocyanurate polymer, a benzoguanamine polymer, etc.

[0029] Among the above-mentioned solid particulates, especially a desirable thing is resin which has the network structure of a divinylbenzene polymer, a divinylbenzene-styrene copolymer, a divinylbenzene-acrylic ester copolymer, a JIAKURIRU phthalate polymer, etc.

[0030] How to manufacture the polymer bead with which the fluoridation argon laser was used for below, and reforming of the front face was carried out to it is further explained to a detail.

[0031] This approach can be performed using the laser processor shown in drawing 1. This equipment is equipped with the reaction container 1 fixed in the band 5 on vibrator 4, and the chemical cylinder 6 connected to the reaction container 1 through the flow meter 7. It is constituted so that the polymer bead 2 may be held in the reaction container 1 and a controlled atmosphere 3 may be suitably supplied in the reaction container 1 from a chemical cylinder 6. The exhaust port 8 which can discharge exhaust gas suitably is established in the upper part of the reaction container 1. A fluoridation argon laser is arranged and laser light is irradiated towards the reaction container 1 by the side of the reaction container 1 from this fluoridation argon laser.

[0032] If the light from a fluoridation argon laser is irradiated at this reaction container 1, holding the polymer bead 2 in the reaction container 1, and supplying a controlled atmosphere 3 in the reaction container 1 from a chemical cylinder 6, as described above, the oxygen in the controlled atmosphere 3 in the reaction container 1 will excite, and active oxygen will be generated. And as mentioned above, when this active oxygen oxidizes the front face of the polymer bead 2, a polar group is formed in the front face of the polymer bead 2.

[0033] The trouble in the conventional technique can be solved as follows by the above-mentioned approach.

[0034] \*\* Since polar groups, such as a stable carbonyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl group, are chemically formed in a bead front face, it is hardly seen that a treatment effect falls with time. And these polar groups are introduced into a polymer bead front face by high concentration.

[0035] \*\* It is possible to perform processing of the polymer bead by the fluoridation argon laser under atmospheric pressure, for example, the conditions of the high vacuum in low-temperature plasma treatment are unnecessary. Therefore, the design of a processing facility of a industrial scale is easy, and it is suitable for especially processing of a polymer bead.

[0036] In addition, although it was made to excite the oxygen in the controlled atmosphere in a reaction container by irradiating the light from a fluoridation argon laser in a reaction container by the above-mentioned approach where it held the polymer bead in the reaction container and a controlled atmosphere is supplied in a reaction container The controlled atmosphere it was [ controlled atmosphere ] full of the container other than a reaction container is made to generate active oxygen by irradiating laser light, and you may make it introduce this active oxygen into the reaction container with which the polymer bead was held.

[0037] [Case where the polymer bead by which surface treatment was carried out using the mercury lamp is used as a spacer] When irradiating the ultraviolet rays emitted from a mercury lamp at a polymer bead, reforming of the polymer bead front face is carried out as follows.

[0038] It is two, 185nm and 254nm, to be concerned with generation of active oxygen among \*\*\*\*\* of a mercury lamp. Optical reinforcement has a 254nm very strong thing, and the optical reinforcement of 185nm \*\*\*\*\* is about [ of the optical reinforcement of 254nm \*\*\*\*\* ] 1/100. Although it has contributed to generation of direct active oxygen since 185nm light has oxygen absorptivity, it is thought that 254nm light has contributed to generation of active oxygen by two photon absorption.

[0039] Active oxygen is generated by exciting oxygen like the case where the above-mentioned fluoridation argon laser is used, and reforming of a polymer bead front face is performed by these active oxygen. Formation of the polar group on the front face of a bead can be checked like the case of the above-mentioned fluoridation argon laser according to the absorption by the increment in the ratio (O/C) of the oxygen atomic pair carbon atom in a photoelectron X-ray spectrum (ESCA), and carbonyl association in an infrared absorption spectrum, or increase of F-potential. Below, the factor which affects formation of such a polar group is described.

[0040] \*\* As a controlled atmosphere which irradiates the ultraviolet rays by the mercury lamp, like the case of a fluoridation argon laser, as long as it is gas containing oxygen, you may be anything. For example, the mixed gas of helium and oxygen and the mixed gas of nitrogen and oxygen are suitable. The concentration of the polar group formed in a polymer bead front face becomes high as the oxygen density in a controlled atmosphere becomes high. More than 20 capacity % is suitable for the oxygen density in a controlled atmosphere. Although the pressure of a controlled atmosphere can be set as arbitration, 0.5 – 2.0 kg/cm<sup>2</sup> is desirable, and especially 1 kg/cm<sup>2</sup> order is desirable.

[0041] \*\* The quality of the material in which a reaction container penetrates laser light, for example, the thing made from quartz glass, is used.

[0042] \*\* Per volume of 100ml and the range of 0.1g–10g are suitable for the volume of a reaction container, and the ratio of the amount of polymer beads.

[0043] \*\* The flow of the controlled atmosphere in a reaction container may be carried out by the fluid type which pours in continuously new gas into a reaction container, and exhausts the waste gas in a container, or it may be made to pile up in a reaction container with a batch method.

[0044] \*\* In order to process the front face of a polymer bead to homogeneity, a reaction container may be equipped with the rocking equipment of a bead like the above.

[0045] \*\* The concentration of the polar group of a polymer bead front face becomes high as the irradiation time of ultraviolet rays becomes long. Usually, the range of 30 minutes – 30 hours is suitable.

[0046] \*\* The thing of each above-mentioned ingredient is raised as a polymer bead used. The resin which has the network structure of a divinylbenzene polymer, a divinylbenzene-styrene copolymer, a divinylbenzene-acrylic ester copolymer, a JIAKURIRU phthalate polymer, etc. especially is desirable.

[0047] How to manufacture the polymer bead with which the mercury lamp was used for below and reforming of the front face was carried out to it is further explained to a detail.

[0048] This approach can be performed using the ultraviolet-rays processor shown in drawing 2. This equipment is equipped with the reaction container 11 fixed in the band 15 on vibrator 14, and the chemical cylinder 16 connected to the reaction container 11 through the three-way cock 17. It is constituted so that the polymer bead 2 may be held in the reaction container 11 and a controlled atmosphere 13 may be suitably supplied from a chemical cylinder 16. The mercury lamp 18 which may irradiate ultraviolet rays is formed in the upper part of the reaction container 11.

[0049] If the ultraviolet rays from a mercury lamp 18 are irradiated at this reaction container 11, holding the polymer bead 2 in the reaction container 11, and supplying a controlled atmosphere 13 in the reaction container 11 from a chemical cylinder 16, as described above, the oxygen in the controlled atmosphere 13 in the reaction container 11 will excite, and active oxygen will generate. And a polar group is formed in polymer bead 2 front face when this active oxygen oxidizes the front face of the polymer bead 2.

[0050] The trouble in the conventional technique can be solved as follows by the above-mentioned approach.

[0051] \*\* Since a stable carbonyl group is mainly chemically formed in a bead front face, it is hardly seen that a treatment effect falls with time. And the above-mentioned polar group is introduced into a polymer bead front face by high concentration.

[0052] \*\* It is possible to perform processing of the polymer bead front face by mercury lamp ultraviolet rays under atmospheric pressure, for example, the conditions of the high vacuum in low-temperature

plasma treatment are unnecessary. Therefore, the design of a processing facility of a industrial scale is easy, and it is suitable for especially processing of a polymer bead.

[0053] In addition, although it was made to excite the oxygen in the controlled atmosphere in a reaction container by irradiating the ultraviolet rays from a mercury lamp in a reaction container by the above-mentioned approach where it held the polymer bead in the reaction container and a controlled atmosphere is supplied in a reaction container The controlled atmosphere it was [ controlled atmosphere ] full of the container other than a reaction container is made to generate active oxygen by irradiating ultraviolet rays, and you may make it introduce this active oxygen into the reaction container with which the polymer bead was held.

[0054] When irradiating the gas containing an acrylic acid, as a fluoridation argon laser light case [ light ] ] mentioned above using the polymer bead by which surface treatment was carried out with vapor-phase-polymerization objects, such as [acrylic acid, as a spacer is shown in a degree type, it is thought that the following reactions without a sensitizer progress.

[0055]

[Formula 2]

[0056] However, in an upper type, the (A) type is initiation reaction and the (B) type and the (C) type are polymerization reactions.

[0057] To coincidence, a radical generates on the front face of a polymer bead by the exposure of fluoridation argon laser light. The radical, the above-mentioned acrylic-acid radical, or polymer radical on this front face of a bead recombines, and a graft is formed in a polymer bead front face.

[0058] Advance of covering of the polymer bead by the above-mentioned vapor-phase-polymerization object can be checked by the increment in the ratio (O/C) of the oxygen atomic pair carbon atom for example, in a photoelectron X-ray spectrum (ESCA), increase of the COO peak near [ in a Cis peak ] 290eV, or the increment in 1700cm<sup>-1</sup> (absorption by carbonyl association) peak and the change of F-potential in an infrared absorption spectrum.

[0059] Below, the factor which affects covering formation of the polymer bead by the vapor-phase-polymerization object is described.

[0060] \*\* As a monomer used for a vapor phase polymerization, an acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, a methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, etc. are raised. Among these, an acrylic acid and especially a methacrylic acid are suitable. Although the above-mentioned monomer may be evaporated in the state of reduced pressure and may be drawn in a reaction container, it is usually introduced into a reaction container with carrier gas, such as gaseous helium and nitrogen gas. Although gas pressure can be chosen as arbitration, 0.5 – 2.0 kg/cm<sup>2</sup> is desirable, and especially 1 kg/cm<sup>2</sup> order is desirable.

[0061] \*\* The flow of the gas in the container (henceforth a reaction container) for processing the front face of a polymer bead may be carried out by the fluid type which pours in continuously new gas into a reaction container, and exhausts the waste gas in a container, or it may be made to pile up in a reaction container with a batch method. Especially, the former is desirable.

[0062] \*\* The quality of the material in which a reaction container penetrates laser light, for example,

the thing made from quartz glass, is used suitably.

[0063] \*\* The range of per [ 0.1g-10g ] volume of 100ml is suitable for the ratio of the volume of a reaction container, and the amount of polymer beads held in this reaction container.

[0064] \*\* In order to process the front face of a polymer bead to homogeneity, in a reaction container, it is desirable to equip a bead with the equipment for giving a certain motion. As an example of such equipment, there is vibrator, for example. The thing of a method which rotates a part or the whole of the thing of a method which vibrates a bead, and a reaction container, the thing of the method which stirs an internal polymer bead by motor vibration from the outside, etc. are raised by giving direct vibration into a reaction container using this vibrator.

[0065] \*\* When an acrylic acid is used as a monomer, F-potential rises with polymerization time amount. As polymerization time amount, it is desirable to usually carry out in 5 or less hours 10 minutes or more.

[0066] \*\* The following relation between the optical reinforcement H of a fluoridation argon laser and the oscillation frequency nu is.

[0067]  $H=E-\nu$ , however E are the light energies of an oscillation peak. Therefore, if the oscillation frequency nu is enlarged, the optical reinforcement H of a fluoridation argon laser will become large, and covering of the polymer bead front face by photopolymerization will also be promoted.

[0068] Usually, as for the oscillation frequency nu, it is desirable to set up within the limits of 50-300Hz.

[0069] \*\* The mirror for reflecting laser light in a reaction container may be installed. Since the optical path length within the reaction container of laser light can be increased by this mirror, the reaction effectiveness by laser light can be increased.

[0070] \*\* As a polymer bead used, the thing of the following ingredients is used, for example.

[0071] Polyethylene, polypropylene, the poly methyl pentene, a polyvinyl chloride, Polytetrafluoroethylene, polystyrene, polymethylmethacrylate, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, a polyamide, A line or crosslinked polymers, such as polyimide, polysulfone, polyphenylene oxide, and polyacetal; An epoxy resin, Phenol resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, a divinylbenzene polymer, Resin which has the network structure of a divinylbenzene-styrene copolymer, a divinylbenzene-acrylic ester copolymer, a JIAKURIRU phthalate polymer, a triallyl isocyanurate polymer, a benzoguanamine polymer, etc.

[0072] Among the above-mentioned solid particulates, especially a desirable thing is resin which has the network structure of a divinylbenzene polymer, a divinylbenzene-styrene copolymer, a divinylbenzene-acrylic ester copolymer, a JIAKURIRU phthalate polymer, etc.

[0073] How to manufacture the polymer bead with which the fluoridation argon laser was used for below, and reforming of the front face was carried out to it is further explained to a detail.

[0074] This approach can be performed using the vapor-phase-polymerization processor shown in drawing 3. This equipment is equipped with the reaction container 1 fixed in the band 5 on vibrator 4, the chemical cylinder 6 which supplies carrier gas in the reaction container 1, the flowmeter 7, the container 9 with which the monomer was held, and the water bath 10 for adjusting the temperature of this container 9. The polymer bead 2 is held in the reaction container 1. The carrier gas in a chemical cylinder 6 is constituted so that it may be suitably supplied [ be / it / under / monomer container 9 / passing ] into the reaction container 1 with the steam of a monomer. The exhaust port 8 which can discharge exhaust gas suitably is established in the upper part of the reaction container 1. A fluoridation argon laser is arranged and laser light (193nm) is irradiated towards the reaction container 1 by the side of the reaction container 1 from this fluoridation argon laser.

[0075] As described above, the polymer bead 2 is held in the reaction container 1, if the laser light from a fluoridation argon laser is irradiated in the reaction container 1, supplying the steam of a monomer in the reaction container 1 by letting carrier gas pass in the monomer container 9 from a chemical cylinder 6, the monomer in the reaction container 1 will excite and a radical will be generated. And the generated polymerization object covers the front face of the polymer bead 2 by carrying out a polymerization, as this radical described above.

[0076] By the above-mentioned surface treatment approach, the trouble in the conventional technique can be solved as follows.

[0077] \*\* In order for the vapor-phase-polymerization object of a monomer to carry out graft association firmly on a bead front face and to cover a bead front face, it is hardly seen that a treatment effect falls with time. And a polymer bead front face can be made to cover these polymerization objects with high concentration.

\*\* Since processing of the bead by the vapor phase polymerization using a fluoridation argon laser can be performed without using a sensitizer, the high processing article of purity is obtained as compared with other photopolymerization processings.

[0078] \*\* It is possible to perform processing of the polymer bead by the fluoridation argon laser under atmospheric pressure, for example, the conditions of the high vacuum in low-temperature plasma polymerization are unnecessary. Therefore, the design of a processing facility of a industrial scale is easy, and it is suitable for especially processing of a polymer bead.

[0079] In addition, although it was made to excite the oxygen in the gas in a reaction container by irradiating the light from a fluoridation argon laser in a reaction container by the above-mentioned approach where it held the polymer bead in the reaction container and a gas is supplied in a reaction container Active oxygen is generated and you may make it introduce this active oxygen into the reaction container with which the polymer bead was held by irradiating laser light at the gas it was [ gas ] full of the container other than a reaction container.

[0080]

[Function] Since a polar group is formed in the front face or the vapor-phase-polymerization object of a monomer is covered with firm graft association, the polymer bead which constitutes the liquid crystal display component of this invention is excellent in simple grain child dispersibility. Consequently, this polymer bead is distributed by homogeneity on the substrate.

[0081]

[Example] This invention is explained based on an example below.

[0082] By classifying, after carrying out the suspension polymerization of the example 1 divinylbenzene, it is the number average particle diameter of 10.0 micrometers. Standard deviation of 0.32 micrometers The polymer bead was created. It put into the laser processor which shows this polymer bead 10g to drawing 1, the gas which consists of oxygen 50 capacity % and HERIRUMU 50 capacity % as a controlled atmosphere in equipment was enclosed, and the light from a fluoridation argon laser was irradiated for 60 minutes on light energy on-the-strength 40microJ and conditions with a frequency of 100Hz. In the meantime, a polymer bead is continuously vibrated by vibrator and processing was made to be carried out to homogeneity to all beads.

[0083] Thus, in order to investigate the degree of reforming on the processed front face of a bead, measurement of an O/C ratio called for from X linear-light electron spectrum (ESCA) and measurement of F-potential were performed. Consequently, as shown in Table 1, it turned out that a polymer bead front face oxidizes and the polarity on the front face of a bead is increasing. Moreover, this polymer bead 0.05g was supplied to 100ml of water, and as a result of investigating the water wettability at the time of applying a supersonic wave for 10 minutes, as shown in Table 1, good water wettability was shown.

[0084] Next, in order to use this polymer bead as a spacer for liquid crystal display components, the simple grain child dispersibility in dry type spraying was investigated using dry type spraying equipment as shown in drawing 4. The dry type spraying equipment shown in drawing 4 has the sealing box 21 which arranges substrate glass 20 at the pars basilaris ossis occipitalis, and equipment 22 which sprinkles a bead in this box 21. The spraying equipment 22 of a bead is equipped with the mixing chamber 26 for mixing the measuring feeder 24 driven by the motor 23, the hopper 25 which supplies a bead in this measuring feeder 24, the bead sent out from the measuring feeder 24, and pressurization gas, and the nozzle 27.

[0085] Using the above-mentioned equipment, it sprinkled so that an average of 120 spraying consistencies /of a bead might be set to 2 from a nozzle 27 mm on a glass substrate 20 (area: 450cm<sup>2</sup>). Consequently, as shown in Table 1, the number of five or more aggregates was not seen at all, but the number of three or more piece less than five aggregates is two per two 63mm, and showed the outstanding simple grain child dispersibility.

[0086] The liquid crystal display component was created by the following approaches using the above-mentioned polymer bead. 0.7mm in thickness After forming the transparency electric conduction film of an indium oxide-tin-oxide system with a thickness of about 500A by the low-temperature sputtering method on a glass plate, the predetermined electrode pattern was formed with photolithography. Subsequently, it calcinated, after applying an orientation agent on this, and the orientation control film was formed, and orientation processing was performed. Next, this thing was judged in the 5cmx12.5cm dimension, and the glass substrate for liquid crystal display components was obtained.

[0087] After having arranged this glass substrate horizontally, the polymer bead was sprinkled by the above-mentioned approach. After piling up one more another glass substrate on the above-mentioned glass substrate with which the polymer bead was sprinkled, it added so that the whole glass substrate might cost cm in the load of 2 1kg a pile /with a press machine at homogeneity. It is this thing to coincidence. It heated for 20 minutes at 160 degrees C, and the surrounding epoxy adhesive was stiffened.

[0088] Thus, after attracting the interior of the created liquid crystal display component and considering as a vacuum, liquid crystal was poured in inside from the porous space section prepared in a part of circumference seal section. Thus, as a result of measuring the gap between the vertical substrates of the created liquid crystal display component with a liquid crystal cell gap measuring device (ORC Manufacturing TFM-120AFT mold), a gap value is 9.98\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0089] The polarization sheet was stuck so that the reflected light of the light which applied the polarization sheet to both sides of the upper and lower sides of this liquid crystal display component, and was applied to this liquid crystal display component might present yellowish green. At this time, color nonuniformity was not accepted in this yellow-green background color at all. Thus, as a result of connecting a power source to the created liquid crystal display component and switching it on, good display quality was acquired.

[0090] As a controlled atmosphere in an example 2 laser processor, others processed the polymer bead completely like the example 1 except for having performed reforming processing on the front face of a bead for oxygen gas with the sink by the rate of flow 100ml/m. The O/C ratio and F-potential of a polymer bead which were obtained are shown in Table 1. Moreover, as shown in Table 1, the water wettability of a bead was also good. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent.

[0091] Number average particle diameter of 10.2 micrometers obtained by classifying after carrying out the suspension polymerization of the constituent which consists of 60 % of the weight of styrene, and 40 % of the weight of divinylbenzenes as an example 3 polymer bead Standard deviation of 0.35 micrometers The polymer bead was processed completely like the example 1 except having used the polymer bead.

[0092] The O/C ratio and F-potential of a polymer bead which were obtained are shown in Table 1. Moreover, water wettability was also good as shown in Table 1. As simple grain child dispersibility is shown in Table 1, it is good, and the display quality of the liquid crystal display component obtained like the example 1 was extremely excellent. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is 9.90\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0093] By classifying, after carrying out the suspension polymerization of the example 4 divinylbenzene, it is the number average particle diameter of 10.0 micrometers. Standard deviation of 0.32 micrometers The polymer bead was created. It put into the ultraviolet-rays processor which shows this polymer bead

10g to drawing 2, the gas which consists of oxygen 50 capacity % and helium 50 capacity % as a controlled atmosphere in equipment was enclosed, and the ultraviolet rays by the mercury lamp of 2 were irradiated the light energy reinforcement of 5microwatts/cm for 9 hours. In the meantime, a polymer bead is continuously vibrated by vibrator and processing was made to be carried out to homogeneity to all beads. In addition, \*\*\*\*\* of the used mercury lamp is as being shown in drawing 5, and active oxygen generates it by absorption of the wavelength of both (185nm and 254nm). [0094] Thus, in order to investigate the degree of reforming of the obtained polymer bead front face, measurement of an O/C ratio and measurement of F-potential were performed like the example 1. Consequently, as shown in Table 1, it turned out that the front face of a polymer bead oxidizes and the polarity is increasing. Moreover, this polymer bead 0.05g was supplied to 100ml of water, and as a result of investigating the water wettability at the time of applying a supersonic wave for 10 minutes, as shown in Table 1, good water wettability was shown. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is 9.90\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0095] As a controlled atmosphere in an example 5 ultraviolet-rays processor, others processed the polymer bead completely like the example 4 except for having processed oxygen gas with the sink by the rate of flow 100ml/m. The O/C ratio of the obtained polymer bead and F-potential are shown in Table 1. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is 9.93\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0096] Number average particle diameter of 10.2 micrometers obtained by classifying after carrying out the suspension polymerization of the constituent which consists of 60 % of the weight of styrene, and 40 % of the weight of divinylbenzenes as an example 6 polymer bead Standard deviation of 0.35 micrometers The polymer bead was processed like the example 4 except having used the polymer bead. The O/C ratio of the obtained polymer bead and F-potential are shown in Table 1. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is 9.95\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0097] By classifying, after carrying out the suspension polymerization of the example 7 divinylbenzene, the polymer bead with a number average particle diameter [ of 10.0 micrometers ] and a standard deviation of 0.32 micrometers was created. It puts into the vapor-phase-polymerization processor which shows this polymer bead 10g to drawing 3, and is gaseous helium 100 ml/min By carrying out bubbling of a sink and the acrylic acid by the rate of flow, the acrylic-acid steam was introduced in the reaction container, and the light from a fluoridation argon laser was irradiated for 30 minutes on light energy on-the-strength 40microJ and conditions with a frequency of 100Hz. In the meantime, a polymer bead is continuously vibrated by vibrator and processing was made to be carried out to homogeneity to all beads.

[0098] Thus, the O/C ratio and F-potential by ESCA of the obtained polymer bead are shown in Table 1. Consequently, as shown in Table 1, it turned out that a polymer bead front face oxidizes and the polarity on the front face of a bead is increasing. Moreover, this polymer bead 0.05g was supplied to 100ml of water, and as a result of investigating the water wettability at the time of applying a supersonic wave for 10 minutes, as shown in Table 1, good water wettability was shown. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is 9.98\*\*0.03 micrometers. It was the range.

[0099] The polymer bead was processed completely like the example 7 except having used the methacrylic acid as example 8 monomer. Thus, the O/C ratio and F-potential by ESCA of the obtained polymer bead were measured. The result is shown in Table 1.

[0100] Moreover, FT-IR The peak of a carboxyl group was also accepted with the spectrum. The electric resistance value of the filtrate of the underwater dispersion liquid of this polymer bead was not different from before distribution, and it was checked that the graft of the covering polymer is carried out on the polymer bead front face.

[0101] next, the obtained polymer bead -- a liquid crystal display -- in order to use it as gap material of the body and its function, the simple grain child dispersibility was measured like the example 1. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the range of the cel gap of this liquid crystal display component was  $9.98**0.03$  micrometers.

[0102] Number average particle diameter of 10.2 micrometers obtained by classifying after carrying out the suspension polymerization of the constituent which consists of 60 % of the weight of styrene, and 40 % of the weight of divinylbenzenes as an example 9 polymer bead Standard deviation of 0.35 micrometers The polymer bead was processed completely like the example 8 except having used the polymer bead.

[0103] The O/C ratio and F-potential of a polymer bead which were obtained are shown in Table 1. Moreover, FT-IR The peak of a carboxyl group was also accepted with the spectrum. Moreover, the electric resistance value of the filtrate of the underwater dispersion liquid of this polymer bead was not different from before distribution, and it was checked that the graft of the covering polymer is carried out on the polymer bead front face.

[0104] next, the obtained polymer bead -- a liquid crystal display -- in order to use it as gap material of the body and its function, the simple grain child dispersibility was measured like the example 1. Simple grain child dispersibility is good as shown in Table 1, and the display quality of the obtained liquid crystal display component as well as an example 1 was extremely excellent. In addition, the range of the cel gap of this liquid crystal display component was  $9.85**0.03$  micrometers.

[0105] It is the number average particle diameter of 10.0 micrometers by classifying, after carrying out the suspension polymerization of the example of comparison 1 divinylbenzene. Standard deviation of 0.32 micrometers The polymer bead was created. The O/C ratio and F-potential by ESCA of this polymer bead were as being shown in Table 1. Moreover, water wettability was very poor as shown in Table 1. Moreover, simple grain child dispersibility was poor as shown in Table 1, color nonuniformity was accepted at the time of lighting, and, as for the liquid crystal display component obtained like the example 1, display quality was poor. In addition, the cel gap of this liquid crystal display component is  $9.95**0.12$  micrometers. It was the range.

[0106]

[Table 1]

[0107]

[Effect of the Invention] Since the polymer bead with which surface treatment of the liquid crystal display component of this invention was carried out is distributed by homogeneity on a substrate, the gap value in a liquid crystal display component becomes uniform over the whole and the orientation condition of a liquid crystal molecule becomes normal, display quality becomes what was extremely excellent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing an example of the laser processor used in case the polymer bead which constitutes the liquid crystal display component of this invention is manufactured.

[Drawing 2] It is the explanatory view showing an example of the ultraviolet-rays processor used in case the polymer bead which constitutes the liquid crystal display component of this invention is manufactured.

[Drawing 3] It is the explanatory view showing an example of the vapor-phase-polymerization processor used in case the polymer bead which constitutes the liquid crystal display component of this invention is manufactured.

[Drawing 4] It is the schematic diagram of the dry type spraying equipment for measuring the simple grain child dispersibility of the polymer bead which constitutes the liquid crystal display component of this invention.

[Drawing 5] It is \*\*\*\*\* of a mercury lamp.

[Description of Notations]

1 11 Reaction container.

2 Polymer Bead

3 13 Controlled atmosphere

4 14 Vibrator

5 15 Band

6 16 Chemical cylinder

7 Flowmeter

8 Exhaust Port

9 Monomer Container

10 Water Bath

17 Three-way Cock

18 Mercury Lamp

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148651

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 F 1/1339

識別記号

5 0 0

庁内整理番号

7348-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-302064

(22)出願日

平成4年(1992)11月12日

(71)出願人 000198798

積水ファインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 山田 都一

滋賀県栗太郡栗東町小柿405-9

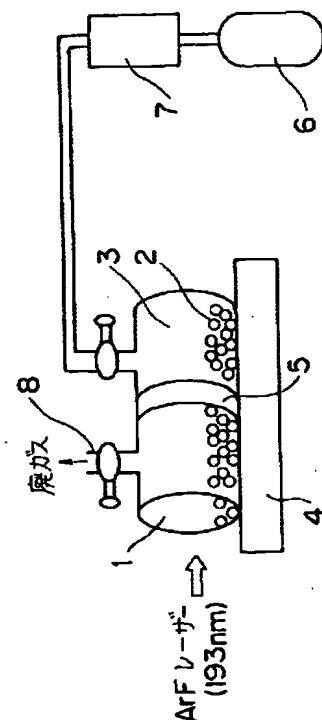
(74)代理人 弁理士 大西 浩

(54)【発明の名称】 液晶表示素子

(57)【要約】

【目的】 表面改質されたポリマービーズを基板上で均一に分散させることにより、液晶分子の配向状態が良好な、表示品質に優れた表面が改質された液晶表示素子を提供する。

【構成】 弗化アルゴンレーザーから発せられる光または水銀ランプから発せられる紫外線、酸素を含む気体に照射して酸素を励起させることにより活性酸素を生成させ、この活性酸素によって表面に極性基が形成されたポリマービーズ、もしくは、弗化アルゴンレーザーから発せられる光を、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを含む気体に照射してラジカルを生成させ、生成したラジカルの反応によって生じた重合物を表面に被覆させたポリマービーズ、をスペーサーとして用いる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚の電極基板をスペーサーを介して互いに対向するように配置し、該基板間隙に液晶を封入してなる液晶表示素子において、前記スペーサーが、弗化アルゴンレーザーから発せられる光または水銀ランプから発せられる紫外線を、酸素を含む気体に照射することにより生成した活性酸素にて酸化して得られた極性基が表面に形成されて表面改質されたポリマービーズであることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】 2枚の電極基板をスペーサーを介して互いに対向するように配置し、該基板間隙に液晶を封入してなる液晶表示素子において、前記スペーサーが、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーから得られた気相重合物が表面に被覆されて表面改質されたポリマービーズであることを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面が改質されたポリマービーズをスペーサーとして用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリマービーズは、従来より種々の分野に使用されている。例えば、特開昭62-129819号公報には、プラスチックビーズを液晶表示素子用のスペーサーとして使用することが提案されている。

【0003】 しかし、これらのポリマービーズは以下に示すような欠点がある。

【0004】 ①ポリマービーズの表面は概して疎水性の強い傾向をもっている。そのため、水濡れ性が悪く、水中にポリマービーズを均一に懸濁させることが困難である。

【0005】 ②ポリマービーズの表面はマイナスの帯電性を強く持つ傾向にある。そのため、他の材料へポリマービーズが付着したり、ポリマービーズ同志が凝集する傾向が著しい。

【0006】 従って、ポリマービーズを、例えば液晶表示素子用のスペーサーとして使用する場合には、ポリマービーズを液晶表示素子の電極基板上に均一に分散させることができない。このように、スペーサーが均一に分散されていない液晶表示素子は、基板間隙が不均一であるため表示品質が著しく劣化する。

【0007】 ポリマービーズは上記した問題を有しているために、その表面を改質することが望まれている。例えば、特開昭62-242857号公報には、過酸化物等の薬液による湿式処理、低温プラズマ処理、コロナ放電処理によって、プラスチック成形品の表面を処理する方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、湿式酸化処

(2)

理、低温プラズマ処理またはコロナ放電処理によって成形品の表面を処理する場合には、処理効果が経時に低下していくという問題がある。低温プラズマ処理は高真空中で行う必要があるので、装置設計面での制約が多く、ビーズの表面処理に適していない。

【0009】 本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、水濡れ性改善と相互の凝集防止等の表面改質がなされたポリマービーズをスペーサーとして用いた表示品質の優れた液晶表示素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の液晶表示素子は、弗化アルゴンレーザーから発せられる光または水銀水銀ランプから発せられる紫外線を、酸素を含む気体に照射することにより生成した活性酸素にて酸化して得られた極性基が表面に形成されて表面改質されたポリマービーズをスペーサーとして用い、このスペーサーを介して互いに対向するように配置された2枚の電極基板の間隙に液晶を封入されて形成され、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】 また、本発明の液晶表示素子は、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーから得られた気相重合物が表面に被覆されて表面改質されたポリマービーズをスペーサーとして用い、このスペーサーを介して互いに対向するように配置された2枚の電極基板の間隙に液晶を封入されて形成され、そのことにより上記目的が達成される。

【0012】 以下、本発明を詳細に説明する。

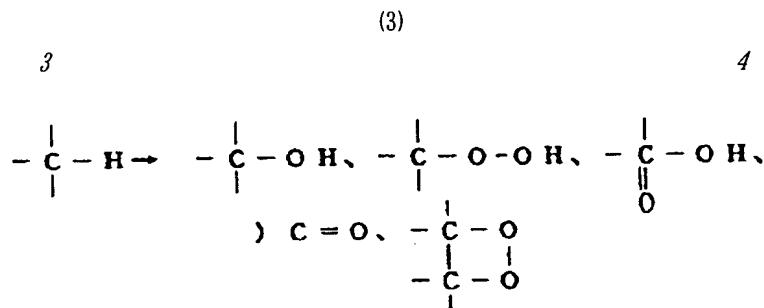
【0013】 [弗化アルゴンレーザーを用いて表面改質されたポリマービーズをスペーサーとして用いた場合] 上記弗化アルゴンレーザーはエキシマレーザーの一種である。エキシマとは、二つの原子が微小間隔で結合した励起状態にある2量体を意味し、少なくとも一方の原子が希ガス原子である場合には、励起エネルギーは非常に大きくなる。このようなエキシマはレーザー媒質として優れた特徴をもっている。すなわち、励起エネルギーの光エネルギーへの変換効率が非常に大きいこと、短波長で高強度の紫外線レーザーが得られることなどである。弗化アルゴンによるエキシマレーザー光の波長は193nmであり、このレーザー光を酸素ガスを含む気体に照射するとき、次式に示すように酸素が励起され、活性酸素が生成する。

【0014】

$O_2 \rightarrow O \cdot + O^+ + O^- + O^{2-} + O^{-2} + O^{-3} + O^{-4}$   
本発明では、これらの生成した活性酸素によりポリマービーズ表面の改質を行うものである。これらの活性酸素は、次式の反応によりポリマービーズ表面に極性基を形成する。

【0015】

### 【化 1】



【0016】このような極性基の形成は、例えば、光電子X線スペクトル（ESCA）における酸素原子対炭素原子の比（O/C）の増加、赤外線吸収スペクトルにおけるカルボニル結合による吸収、あるいはゼータ電位の増大等により確認することができる。

【0017】以下に、このような極性基の形成に影響を及ぼす要因について述べる。

【0018】①弗化アルゴンレーザーから発せられた光を照射する気体（以下、霧囲気ガスともいう）は、酸素を含むガスであれば限定されない。例えば、ヘリウムと酸素の混合ガスや窒素と酸素の混合ガスが好適である。霧囲気ガス中の酸素濃度が高くなるに従ってポリマービーズ表面に形成される極性基の濃度は高くなる。霧囲気ガス中の酸素濃度は20容量%以上が好適である。霧囲気ガスの圧力は任意に設定することができるが、0.5～2.0Kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に1Kg/cm<sup>2</sup>前後が好ましい。

【0019】②ポリマービーズの表面を処理するための容器（以下、反応容器という）はレーザー光を透過する材質、例えば、石英ガラス製のものが好適に用いられる。

【0020】③反応容器の容積とこの反応容器内に収容されるポリマービーズ量との比率は、容積100ml当たり0.1g～1.0gの範囲が好適である。

【0021】④反応容器内の雰囲気ガスは、絶えず新しいガスを反応容器内に注入し、かつ容器内の廃ガスを排気する流動式によりフローさせてもよく、あるいはバッテリ方式で反応容器内に滞留させてよい。

【0022】⑤ポリマービーズの表面を均一に処理するために、反応容器にはビーズに何等かの動きを与えるための装置を備えることが好ましい。このような装置の一例としては、例えばバイブレーターがある。このバイブルレーターを用いて反応容器内に直接振動を与えることによってビーズを振動させる方式のもの、反応容器の一部または全体を回転させる方式のもの、外部からのモーター振動により内部のポリマービーズの攪拌を行う方式のもの等があげられる。

【0023】⑥処理時間とともに、ESCA測定によるO/C比は増大しやがて一定になる。従って、弗化アルゴンレーザーによる処理時間は、反応容器の大きさや形状により左右されるが、通常6.0分以内である。

【0024】⑦弗化アルゴンレーザーの光強度Hと発振周波数 $\nu$ との間に、次の関係がある。

【0025】  $H = E \cdot \nu$  但し、 $E$  は発振ピークの光エネルギーである。従って、発振周波数  $\nu$  を大きくすれば強化アルゴンレーザーの光強度  $H$  は大きくなり、活性酸素の生成は増大する。通常、発振周波数  $\nu$  は、50～300 Hz の範囲内で設定することが好ましい。

【0 2 6】⑧反応容器内にレーザー光を反射させるためのミラーを設置してもよい。このミラーによってレーザー光の反応容器内での光路長を増すことができるので、レーザー光による反応効率を増大させることができる。

【0027】⑨使用されるポリマービーズとしては、例えば、以下の材料のものが用いられる。

20 【0028】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルfonyl、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアクリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

【0029】上記固体粒子のうちで、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリル酸エステル共重合体、シアクリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

【0030】以下に、弗化アルゴンレーザーを用いて表面が改質されたポリマービーズを製造する方法をさらに詳細に説明する。

40 【0031】この方法は、図1に示すレーザー処理装置を用いて行うことができる。この装置は、バイブレーター4の上にバンド5で固定された反応容器1と、反応容器1に流量計7を介して接続されたガスボンベ6とを備えている。反応容器1内にはポリマービーズ2が収容され、またガスボンベ6から適宜雰囲気ガス3が反応容器1内に供給されるように構成されている。反応容器1の上部には排ガスを適宜排出し得る排気口8が設けられている。反応容器1の側方には、弗化アルゴンレーザーが配置され、この弗化アルゴンレーザーからレーザー光が反応容器1に向けて照射されるようになっている。

(4)

5

【0032】上記したように、反応容器1内にポリマービーズ2を収容し、ガスボンベ6から雰囲気ガス3を反応容器1内に供給しながらこの反応容器1に弗化アルゴンレーザーからの光を照射すると、反応容器1内の雰囲気ガス3中の酸素が励起して活性酸素を生成する。そして、上記のように、この活性酸素がポリマービーズ2の表面を酸化することにより、ポリマービーズ2の表面には極性基が形成されるのである。

【0033】上記した方法によって従来技術における問題点が以下のように解決できる。

【0034】①ビーズ表面に化学的に安定なカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などの極性基が形成されるため、処理効果が経時的に低下することがほとんど見られない。しかも、これらの極性基がポリマービーズ表面に高い濃度で導入される。

【0035】②弗化アルゴンレーザーによるポリマービーズの処理は大気圧下で行うことが可能であり、例えば、低温プラズマ処理における高真空の条件は不要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易であり、特にポリマービーズの処理に適している。

【0036】なお、上記方法では、反応容器内にポリマービーズを収容しかつ反応容器内に雰囲気ガスを供給した状態で、反応容器内に弗化アルゴンレーザーからの光を照射することにより、反応容器内の雰囲気ガス中の酸素を励起させるようにしたが、反応容器とは別の容器に充満した雰囲気ガスにレーザー光を照射することにより活性酸素を発生させ、この活性酸素をポリマービーズが収容された反応容器に導入するようにしてもよい。

【0037】〔水銀ランプを用いて表面改質されたポリマービーズをスペーサーとして用いた場合〕水銀ランプから発せられる紫外線をポリマービーズに照射する場合には、次のようにポリマービーズ表面が改質される。

【0038】水銀ランプの揮線スペクトルのうち、活性酸素の生成にかかわっているのは、185nm及び254nmの二つである。光強度は254nmのものが極めて強く、185nmの揮線スペクトルの光強度は254nmの揮線スペクトルの光強度の1/100程度である。185nmの光は酸素吸収性を持つため、直接活性酸素の生成に寄与しているが、254nmの光は二光子吸収により活性酸素の生成に寄与していると思われる。

【0039】活性酸素は、上記の弗化アルゴンレーザーを用いた場合と同様に、酸素が励起されることにより生成し、これらの活性酸素によりポリマービーズ表面の改質が行われる。ビーズ表面の極性基の形成は、上記した弗化アルゴンレーザーの場合と同じように、例えば、光電子X線スペクトル(ESCA)における酸素原子対炭素原子の比(O/C)の増加、赤外線吸収スペクトルにおけるカルボニル結合による吸収あるいはゼータ電位の増大等により確認することができる。以下に、このような極性基の形成に影響を及ぼす要因について述べる。

6

【0040】①水銀ランプによる紫外線を照射する雰囲気ガスとしては、弗化アルゴンレーザーの場合と同じように、酸素を含むガスであれば何であってもよい。例えば、ヘリウムと酸素の混合ガスや窒素と酸素の混合ガスが好適である。雰囲気ガス中の酸素濃度が高くなるに従ってポリマービーズ表面に形成される極性基の濃度は高くなる。雰囲気ガス中の酸素濃度は、20容量%以上が好適である。雰囲気ガスの圧力は任意に設定することができるが、0.5~2.0Kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に1Kg/cm<sup>2</sup>前後が好ましい。

【0041】②反応容器は、レーザー光を透過する材質、例えば、石英ガラス製のものが用いられる。

【0042】③反応容器の容積とポリマービーズ量の比率は、容積100ml当たり、0.1g~10gの範囲が好適である。

【0043】④反応容器内の雰囲気ガスは、絶えず新しいガスを反応容器内に注入し、かつ容器内の廃ガスを排気する流動式によりフローさせてよく、あるいはバッチ方式で反応容器内に滞留させてよい。

【0044】⑤ポリマービーズの表面を均一に処理するために、反応容器には上記と同様にビーズの振動装置を備えてもよい。

【0045】⑥紫外線の照射時間が長くなるにつれて、ポリマービーズ表面の極性基の濃度は高くなる。通常、30分~30時間の範囲が好適である。

【0046】⑦使用されるポリマービーズとしては、上記した各材料のものがあげられる。特に、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリル酸エチル共重合体、ジアクリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂が好ましい。

【0047】以下に、水銀ランプを用いて表面が改質されたポリマービーズを製造する方法をさらに詳細に説明する。

【0048】この方法は、図2に示す紫外線処理装置を用いて行うことができる。この装置は、バイブレーター14の上にバンド15で固定された反応容器11と、反応容器11に三方コック17を介して接続されたガスボンベ16とを備えている。反応容器11内にはポリマービーズ2が収容され、またガスボンベ16から適宜雰囲気ガス13が供給されるように構成されている。反応容器11の上部には紫外線を照射し得る水銀ランプ18が設けられている。

【0049】上記したように、反応容器11内にポリマービーズ2を収容し、ガスボンベ16から雰囲気ガス13を反応容器11内に供給しながらこの反応容器11に水銀ランプ18からの紫外線を照射すると、反応容器11内の雰囲気ガス13中の酸素が励起して活性酸素が生成する。そして、この活性酸素がポリマービーズ2の表面を酸化することにより、ポリマービーズ2表面に極性

(5)

7

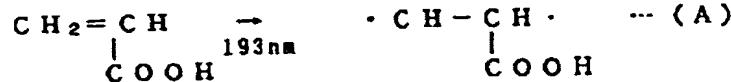
基が形成されるのである。

【0050】上記方法によって従来技術における問題点が以下のように解決できる。

【0051】①ビーズ表面に、主として化学的に安定なカルボニル基が形成されるため、処理効果が経時に低下することがほとんど見られない。しかも、上記極性基がポリマービーズ表面に高い濃度で導入される。

【0052】②水銀ランプ紫外線によるポリマービーズ表面の処理は大気圧下で行うことが可能であり、例えば、低温プラズマ処理における高真空の条件は不要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易であり、特にポリマービーズの処理に適している。

【0053】なお、上記方法では、反応容器内にポリマービーズを収容しつつ反応容器内に雰囲気ガスを供給し\*



【0056】但し、上式において、(A)式は開始反応であり、(B)式及び(C)式は重合反応である。

【0057】同時に、弗化アルゴンレーザー光の照射によりポリマービーズの表面にラジカルが生成する。このビーズ表面のラジカルと上記アクリル酸ラジカルまたはポリマーラジカルとが再結合しポリマービーズ表面にグラフトが形成される。

【0058】上記の気相重合物によるポリマービーズの被覆の進行は、例えば、光電子X線スペクトル(ESCA)における酸素原子対炭素原子の比(O/C)の増加、Cisピークにおける290eV付近のCOOピークの増大、あるいは赤外線吸収スペクトルにおける1700cm<sup>-1</sup>(カルボニル結合による吸収)ピークの増加やゼータ電位の変化により確認することができる。

【0059】以下に、気相重合物によるポリマービーズの被覆形成に影響を及ぼす要因について述べる。

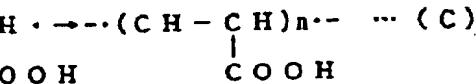
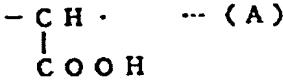
【0060】①気相重合に使用されるモノマーとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等があげられる。このうち、アクリル酸、およびメタクリル酸が特に好適である。上記のモノマーは、減圧状態で蒸発させて反応容器内に導いてもよいが、通常はヘリウムガスや窒素ガスなどのキャリアガスと共に反応容器に

\*た状態で、反応容器内に水銀ランプからの紫外線を照射することにより、反応容器内の雰囲気ガス中の酸素を励起させるようにしたが、反応容器とは別の容器に充满した雰囲気ガスに紫外線を照射することにより活性酸素を発生させ、この活性酸素をポリマービーズが収容された反応容器に導入するようにしてよい。

【0054】【アクリル酸等の気相重合物により表面改質されたポリマービーズをスペーサーとして用いた場合】前述した弗化アルゴンレーザー光を、例えば、アクリル酸を含む気体に照射するとき、次式に示すように、増感剤なしで以下の反応が進むものと考えられる。

10      【0055】

【化2】



導入される。ガス圧は任意に選択できるが、0.5~2.0Kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に1Kg/cm<sup>2</sup>前後が好ましい。

【0061】②ポリマービーズの表面を処理するための容器(以下、反応容器という)内の気体は、絶えず新しいガスを反応容器内に注入し、かつ容器内の廃ガスを排気する流動式によりフローさせてもよく、あるいはバッチ方式で反応容器内に滞留させてもよい。特に、前者が好ましい。

【0062】③反応容器は、レーザー光を透過する材質、例えば、石英ガラス製のものが好適に用いられる。

【0063】④反応容器の容積とこの反応容器内に収容されるポリマービーズ量との比率は、容積100ml当たり0.1g~1.0gの範囲が好適である。

【0064】⑤ポリマービーズの表面を均一に処理するために、反応容器にはビーズに何等かの動きを与えるための装置を備えることが好ましい。このような装置の一例としては、例えばバイブレーターがある。このバイブレーターを用いて反応容器内に直接振動を与えることによってビーズを振動させる方式のもの、反応容器の一部または全体を回転させる方式のもの、外部からのモーター一振動により内部のポリマービーズの攪拌を行う方式のもの等があげられる。

【0065】⑥アクリル酸をモノマーとして用いた場合、重合時間と共に、ゼータ電位は上昇する。重合時間

(6)

9

としては、通常10分以上5時間以下の範囲で行うのが好ましい。

【0066】⑦弗化アルゴンレーザーの光強度Hと発振周波数νとの間には、次の関係がある。

【0067】 $H = E \cdot \nu$

但し、Eは発振ピークの光エネルギーである。従って、発振周波数νを大きくすれば弗化アルゴンレーザーの光強度Hは大きくなり、光重合によるポリマービーズ表面の被覆も促進される。

【0068】通常、発振周波数νは50～300Hzの範囲内で設定することが好ましい。

【0069】⑧反応容器内にレーザー光を反射させるためのミラーを設置してもよい。このミラーによってレーザー光の反応容器内での光路長を増すことができるので、レーザー光による反応効率を増大させることができる。

【0070】⑨使用されるポリマービーズとしては、例えば、以下の材料のものが用いられる。

【0071】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルフォン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリル酸エステル共重合体、ジアクリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

【0072】上記固体粒子のうちで、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリル酸エステル共重合体、ジアクリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

【0073】以下に、弗化アルゴンレーザーを用いて表面が改質されたポリマービーズを製造する方法をさらに詳細に説明する。

【0074】この方法は、図3に示す気相重合処理装置を用いて行うことができる。この装置は、バイブレーター4の上にバンド5で固定された反応容器1と、反応容器1内にキャリアガスを供給するガスボンベ6と、流量計7と、モノマーが収容された容器9と、この容器9の温度を調節するためのウォーターバス10と、を備えている。反応容器1内にはポリマービーズ2が収容されている。ガスボンベ6内のキャリアガスはモノマー容器9中を通じてモノマーの蒸気と共に、適宜反応容器1内へ供給されるように構成されている。反応容器1の上部には排ガスを適宜排出し得る排気口8が設けられている。反応容器1の側方には、弗化アルゴンレーザーが配置さ

(6)

10

れ、この弗化アルゴンレーザーからレーザー光(193nm)が反応容器1に向けて照射されるようになっている。

【0075】上記したように、反応容器1内にポリマービーズ2を収容し、ガスボンベ6からキャリアガスをモノマー容器9内に通すことによりモノマーの蒸気を反応容器1内に供給しながら、弗化アルゴンレーザーからのレーザー光を反応容器1内に照射すると、反応容器1内のモノマーが励起してラジカルを生成する。そして、このラジカルが上記したように重合することにより、生成した重合物がポリマービーズ2の表面を被覆するのである。

【0076】上記した表面改質方法によって、従来技術における問題点が以下のように解決できる。

【0077】①ビーズ表面にモノマーの気相重合物が強固にグラフト結合し、ビーズ表面を被覆するため、処理効果が経時に低下することがほとんど見られない。しかも、これらの重合物をポリマービーズ表面に高い濃度で被覆させることができる。

②弗化アルゴンレーザーを用いた気相重合によるビーズの処理は、増感剤を用いることなく行えるので、他の光重合処理と比較して純度の高い処理品が得られる。

【0078】③弗化アルゴンレーザーによるポリマービーズの処理は大気圧下で行うことが可能であり、例えば、低温プラズマ重合処理における高真空の条件は不要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易であり、特にポリマービーズの処理に適している。

【0079】なお、上記方法では、反応容器内にポリマービーズを収容しかつ反応容器内に気体を供給した状態で、反応容器内に弗化アルゴンレーザーからの光を照射することにより、反応容器内の気体中の酸素を励起させるようにしたが、反応容器とは別の容器に充満した気体にレーザー光を照射することにより活性酸素を発生させ、この活性酸素をポリマービーズが収容された反応容器に導入するようにしてもよい。

【0080】

【作用】本発明の液晶表示素子を構成するポリマービーズは、その表面に極性基が形成されるか、もしくは、モノマーの気相重合物が強固なグラフト結合により被覆されているので、単粒子分散性が優れている。その結果、このポリマービーズは基板上に均一に分散配置されている。

【0081】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

【0082】実施例1

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径10.0μm、標準偏差0.32μmのポリマービーズを作成した。このポリマービーズ10gを図1に示すレーザー処理装置に入れ、装置内の雰囲気ガスとして酸素50容量%及びヘリウム50容量%か

(7)

11

らなる気体を封入し、沸化アルゴンレーザーからの光を光エネルギー強度  $40 \mu J$ 、周波数  $100 Hz$  の条件で 60 分間照射した。この間、バイブレーターによりポリマービーズを絶えず振動させ、処理が全てのビーズに対して均一に行われるようとした。

【0083】このようにして処理したビーズ表面の改質の度合を調べるために、X線光電子スペクトル (ESCA) から求められるO/C比の測定及びゼータ電位の測定を行った。その結果、表1に示すように、ポリマービーズ表面が酸化され、そのビーズ表面の極性が高まっていることがわかった。また、このポリマービーズ  $0.05 g$  を水  $100 ml$  に投入し、超音波を 10 分間かけた際の水濡れ性を調べた結果、表1に示されるように良好な水濡れ性を示した。

【0084】次に、このポリマービーズを液晶表示素子用スペーサーとして使用するため、図4に示すような乾式散布装置を用いて、乾式散布における単粒子分散性を調べた。図4に示す乾式散布装置は、底部に基板ガラス20を配置する密閉ボックス21と、このボックス21内にビーズを散布する装置22とを有している。ビーズの散布装置22はモータ23によって駆動される計量フィーダー24、この計量フィーダー24内にビーズを供給するホッパー25、計量フィーダー24から送り出されたビーズと加圧ガスとを混合するための混合室26、およびノズル27を備えている。

【0085】上記装置を用い、ノズル27からガラス基板20 (面積:  $450 cm^2$ ) 上にビーズの散布密度が平均  $120$  個/ $mm^2$  となるように散布した。その結果、表1に示すように、5個以上の凝集塊の数は全く見られず、3個以上5個未満の凝集塊の数は  $6.3 mm^2$  当り2個であり、優れた単粒子分散性を示した。

【0086】上記ポリマービーズを用いて、次のような方法にて液晶表示素子を作成した。厚さ  $0.7 mm$  のガラス板上に低温スパッタリング法によって約  $500 \text{ \AA}$  の厚さの酸化インジウム-酸化スズ系の透明導電膜を形成した後、フォトリソグラフィーにより所定の電極パターンを形成した。次いで、この上に配向剤を塗布した後焼成して配向制御膜を形成し配向処理を施した。次に、このものを  $5 cm \times 12.5 cm$  の寸法に裁断して液晶表示素子用のガラス基板を得た。

【0087】このガラス基板を水平に配置した後、前述の方法でポリマービーズを散布した。別のもう1枚のガラス基板をポリマービーズが散布された上記ガラス基板上に重ね合わせた後、プレス機により  $1 kg$  重/ $cm^2$  の荷重をガラス基板全体に均一にかかるように加えた。同時にこのものを  $160^\circ C$  で 20 分間加熱して周囲のエポキシ接着剤を硬化させた。

【0088】このようにして作成した液晶表示素子の内部を吸引して真空とした後、周辺シール部の一部に設けた孔隙部から液晶を内部へ注入した。このようにして作

12

成した液晶表示素子の上下基板間の間隙を液晶セルギャップ測定装置 (オーク製作所製TFM-120AFT型) で測定した結果、ギャップ値は  $9.98 \pm 0.03 \mu m$  の範囲であった。

【0089】この液晶表示素子の上下の両面に偏光シートを当て、この液晶表示素子に当てた光の反射光が黄緑色を呈するように、偏光シートを貼り付けた。この時、この黄緑色の背景色には全く色ムラが認められなかつた。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、良好な表示品質が得られた。

【0090】実施例2

レーザー処理装置内の雰囲気ガスとして、酸素ガスを毎分  $100 ml$  の流速で流しながら、ビーズ表面の改質処理を行ったことを除いて、他は実施例1と全く同様にしてポリマービーズを処理した。得られたポリマービーズのO/C比およびゼータ電位を表1に示す。また、表1に示すように、ビーズの水濡れ性も良好であった。単粒子分散性は、表1に示すように良好であり、実施例1と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。

【0091】実施例3

ポリマービーズとして、スチレン60重量%及びジビニルベンゼン40重量%からなる組成物を懸濁重合させた後分級することにより得られた、数平均粒子径  $10.2 \mu m$ 、標準偏差  $0.35 \mu m$  のポリマービーズを用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてポリマービーズを処理した。

【0092】得られたポリマービーズのO/C比およびゼータ電位を表1に示す。また、表1に示すように水濡れ性も良好であった。単粒子分散性は、表1に示すように、良好であり、実施例1と同様にして得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.90 \pm 0.03 \mu m$  の範囲であった。

【0093】実施例4

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径  $10.0 \mu m$ 、標準偏差  $0.32 \mu m$  のポリマービーズを作成した。このポリマービーズ  $10 g$  を図2に示す紫外線処理装置に入れ、装置内の雰囲気ガスとして酸素50容量%及びヘリウム50容量%からなる気体を封入し、光エネルギー強度  $5 \mu W/cm^2$  の水銀ランプによる紫外線を9時間照射した。この間、バイブルーターによりポリマービーズを絶えず振動させ、処理が全てのビーズに対して均一に行われるようとした。なお、用いた水銀ランプの揮線スペクトルは、図5に示す通りであり、 $185 nm$  及び  $254 nm$  の両方の波長の吸収により活性酸素が生成するものである。

【0094】このようにして得られたポリマービーズ表面の改質の度合を調べるために、実施例1と同様に、O/C比の測定およびゼータ電位の測定を行った。その結果、表1に示すように、ポリマービーズの表面が酸化さ

(8)

13

れ、極性が高まっていることがわかった。また、このポリマービーズ 0.05 g を水 100 ml に投入し、超音波を 10 分間かけた際の水濡れ性を調べた結果、表 1 に示されるように良好な水濡れ性を示した。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.90 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0095】実施例 5

紫外線処理装置内の雰囲気ガスとして、酸素ガスを毎分 100 ml の流速で流しながら処理を行ったことを除いて、他は実施例 4 と全く同様にしてポリマービーズを処理した。得られたポリマービーズの O/C 比、ゼータ電位を表 1 に示す。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.93 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0096】実施例 6

ポリマービーズとして、スチレン 60 重量% 及びジビニルベンゼン 40 重量% からなる組成物を懸濁重合させた後分級することにより得られた、数平均粒子径 10.2  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.35  $\mu\text{m}$  のポリマービーズを用いたこと以外は、実施例 4 と同様にしてポリマービーズを処理した。得られたポリマービーズの O/C 比、ゼータ電位を表 1 に示す。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.95 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0097】実施例 7

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径 10.0  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.32  $\mu\text{m}$  のポリマービーズを作成した。このポリマービーズ 10 g を図 3 に示す気相重合処理装置に入れ、ヘリウムガスを 100 ml/min の流速で流し、アクリル酸をバブリングさせることによりアクリル酸蒸気を反応容器内に導入し、弗化アルゴンレーザーからの光を光エネルギー強度 40  $\mu\text{J}$ 、周波数 100 Hz の条件で 30 分間照射した。この間、バイブレーターによりポリマービーズを絶えず振動させ、処理が全てのビーズに対して均一に行われるようとした。

【0098】このようにして得られたポリマービーズの ESCA による O/C 比およびゼータ電位を表 1 に示す。その結果、表 1 に示すように、ポリマービーズ表面が酸化され、そのビーズ表面の極性が高まっていることがわかった。また、このポリマービーズ 0.05 g を水 100 ml に投入し、超音波を 10 分間かけた際の水濡れ性を調べた結果、表 1 に示されるように良好な水濡れ性を示した。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。尚、この液晶表示素子のセルギ

(9)

14  
ヤップは  $9.98 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0099】実施例 8

モノマーとしてメタクリル酸を用いたこと以外は、実施例 7 と全く同様にしてポリマービーズを処理した。このようにして得られたポリマービーズの ESCA による O/C 比およびゼータ電位を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0100】また、FT-IR スペクトルによりカルボキシル基のピークも認められた。このポリマービーズの水中分散液の濾液の電気抵抗値は分散前と変わらず、被覆ポリマーがポリマービーズ表面でグラフトされていることが確認された。

【0101】次に、得られたポリマービーズを液晶表示用のギャップ材として使用するため、その単粒子分散性を実施例 1 と同様に測定した。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。

尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.98 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0102】実施例 9

ポリマービーズとして、スチレン 60 重量% 及びジビニルベンゼン 40 重量% からなる組成物を懸濁重合させた後分級することにより、得られた数平均粒子径 10.2  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.35  $\mu\text{m}$  のポリマービーズを用いたこと以外は、実施例 8 と全く同様にしてポリマービーズを処理した。

【0103】得られたポリマービーズの O/C 比およびゼータ電位を表 1 に示す。また、FT-IR スペクトルによりカルボキシル基のピークも認められた。また、このポリマービーズの水中分散液の濾液の電気抵抗値は分散前と変わらず、被覆ポリマーがポリマービーズ表面でグラフトされていることが確認された。

【0104】次に、得られたポリマービーズを液晶表示用のギャップ材として使用するため、その単粒子分散性を実施例 1 と同様に測定した。単粒子分散性は、表 1 に示すように良好であり、実施例 1 と同様、得られた液晶表示素子の表示品質は極めて優れたものであった。

尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.85 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。

#### 【0105】比較例 1

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級することにより、数平均粒子径 10.0  $\mu\text{m}$ 、標準偏差 0.32  $\mu\text{m}$  のポリマービーズを作成した。このポリマービーズの ESCA による O/C 比およびゼータ電位は表 1 に示す通りであった。また、表 1 に示すように、水濡れ性は極めて不良であった。また、単粒子分散性は、表 1 に示すように、不良であり、実施例 1 と同様にして得られた液晶表示素子は点灯時に色ムラが認められ、表示品質は不良であった。尚、この液晶表示素子のセルギャップは  $9.95 \pm 0.12 \mu\text{m}$  の範囲であった。

(9)

15

【0106】

16

\* \* 【表1】

	実施例									比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
O/C比	0.445	0.410	0.385	0.392	0.375	0.310	0.372	0.388	0.330	0.280
ゼータ電位	-4.9	-4.7	-2.8	-2.8	-2.1	-1.8	-2.3	-1.5	-1.7	-8
ビーズ5個以上の凝集塊の数	0	4	2	0	0	2	0	0	0	25
ビーズ3個以上の凝集塊の数	2	7	5	10	5	18	0	0	0	53
水濡れ性	良好	不良								
液晶表示素子の表示品質	良好	不良								

【0107】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子は、表面改質されたポリマービーズが基板上で均一に分散配置されるので、液晶表示素子におけるギャップ値が全体にわたって均一となり、液晶分子の配向状態が正常となるため、表示品質が極めて優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子を構成するポリマービーズを製造する際に使用するレーザー処理装置の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の液晶表示素子を構成するポリマービーズを製造する際に使用する紫外線処理装置の一例を示す説明図である。

【図3】本発明の液晶表示素子を構成するポリマービーズを製造する際に使用する気相重合処理装置の一例を示す説明図である。

【図4】本発明の液晶表示素子を構成するポリマービー

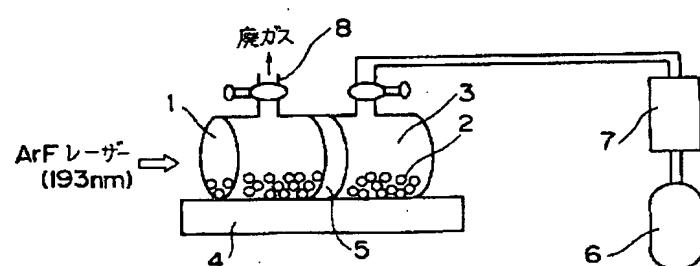
ズの単粒子分散性を測定するための乾式散布装置の概略図である。

【図5】水銀ランプの揮線スペクトルである。

【符号の説明】

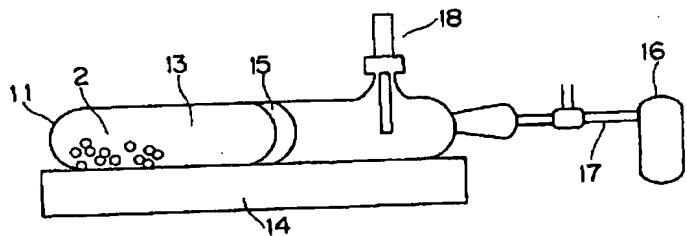
- 1、11 反応容器
- 2 ポリマービーズ
- 3、13 雾開気ガス
- 4、14 バイブレーター
- 5、15 バンド
- 6、16 ガスボンベ
- 7 流量計
- 8 排気口
- 9 モノマー容器
- 10 ウオーターバス
- 17 三方コック
- 18 水銀ランプ

【図1】

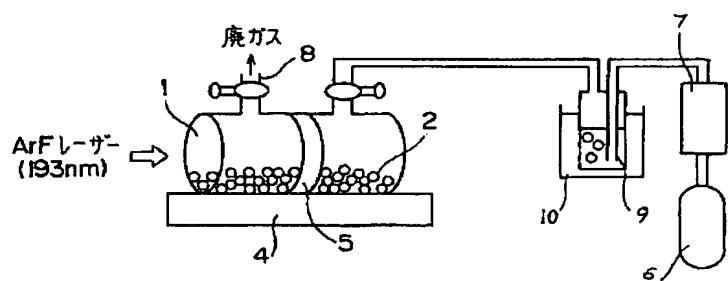


(10)

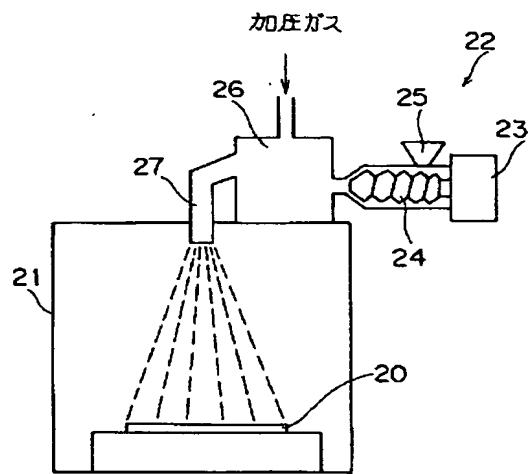
【図2】



[図3]



[図4]



【図5】

